

29. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 21 OCT 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 0 月    3 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 4 5 3 1 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 4 5 3 1 5 ]

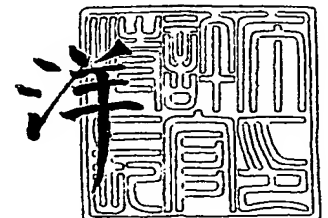
出    願    人            パイオニア株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    7 月    5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 58P0283  
【提出日】 平成15年10月 3日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H05B 33/10  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県鶴ヶ島市富士見 6 丁目 1 番 1 号 パイオニア株式会社 総合研究所内  
    【氏名】 辻 大志  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005016  
    【氏名又は名称】 パイオニア株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100079119  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 藤村 元彦  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 016469  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9006557

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

対向する 1 対の陽極及び陰極の間に成膜されかつ有機化合物からなる発光層を含む 3 以上の薄膜からなる有機機能層からなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機機能層は、それぞれガラス転移温度が第 1 温度以上の有機化合物からなる 1 対の第 1 及び第 2 層と、前記第 1 及び第 2 層間に挟持されかつ前記第 1 温度未満のガラス転移温度を有する有機化合物からなる第 3 層とを含み、前記第 3 層は 30 nm 以下の膜厚を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

**【請求項 2】**

前記第 3 層のガラス転移温度は、隣接する前記第 3 層のガラス転移温度と前記第 1 及び第 2 層の少なくとも一方のガラス転移温度との差が 18℃未満となる範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

**【請求項 3】**

前記第 1 温度が 98℃であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

**【請求項 4】**

前記第 3 層はホール輸送性の有機化合物からなるホール輸送層であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、電流の注入によって発光するエレクトロルミネッセンスを呈する有機化合物からなる発光層を含む1以上の薄膜（以下、有機機能層という）を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）に関する。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は、発光層を含む有機機能層を表示電極である陽極及び陰極間に挟んだ形態で基本的に構成され、両電極から注入された電子とホール（正孔）が再結合時の励起子が励起状態から基底状態に戻り光を生じさせる。例えば、透明基板上に、陽極の透明電極と、有機機能層と、陰極の金属電極とが順次積層されて有機EL素子は構成される。有機機能層は、例えば、透明電極側から順に積層されたホール注入層／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層など、それぞれの機能を持つ複数の層からなる。ホール注入層、ホール輸送層はホール輸送性を有する材料からなり、電子輸送層、電子注入層は電子輸送性を有する材料からなる。これら発光層以外の電荷輸送層は、発光層に対する電荷の注入効率を高め、発光層単層からなる素子に比べて、発光効率を大きく向上させる。実際の有機EL素子では電荷輸送層が無いタイプ、更に電荷輸送層の多層のタイプもある。更に、発光層も複数の層、例えば青色発光層／赤色発光層の2層からなる白色発光素子など、からなる場合がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従来、有機機能層において経時的に材料と相互作用を起こすなどの理由で有機EL素子の所望発光色が得られなかったり、耐久性が低いなどの問題があった。

【0004】

本発明の解決しようとする課題には、信頼性の高い有機EL素子を提供することが一例として挙げられる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明による有機EL素子は、対向する1対の陽極及び陰極の間に成膜された、有機化合物からなる発光層を含む3以上の薄膜からなる有機機能層からなる有機EL素子であって、有機機能層は、それぞれガラス転移温度が第1温度以上の有機化合物からなる1対の第1及び第2層と、前記第1及び第2層間に挟持され前記第1温度未満のガラス転移温度を有する第3層とを含み、前記第3層は30nm以下の膜厚を有することを特徴とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

有機EL素子の有機機能層内の互いに隣接する2層を構成する材料のガラス転移温度が低いと、高温の環境下に素子が置かれたとき、輝度劣化、色度劣化などが生じる。そこで、有機EL素子の有機機能層内のガラス転移温度が低い材料からなる層をガラス転移温度が高い材料からなる層で挟んだ構造とする試作を行った結果、挟む層と挟まれる層のガラス転移温度差（＝高いガラス転移温度－低いガラス転移温度）が十分でないと高温環境下に長時間保存した場合、輝度劣化が生じることが知見された。

【0007】

有機EL素子の有機機能層のために、十分にガラス転移温度が高い材料で、連続駆動に対する耐久性、素子効率が良好な材料を複数選択することは至難であるが、本発明の実施の形態では、膜厚設定で有機機能層の材料選択の幅を広げることができる。

【0008】

以下に本発明の実施の形態を図面を参照しつつ説明する。

## 【0009】

本発明の有機EL素子は、図1に示すように、例えば、ガラス、プラスチックなどの透明基板1上に、陽極の透明電極2と、有機機能層3と、陰極の金属電極4とが順次積層されて有機EL素子は構成され、透明基板1側から発光を得る。発光を取り出すために、陽極、陰極の少なくとも何れかは、透明又は半透明である必要がある。有機化合物からなる有機機能層3は、例えば、図1に示すように、透明電極2側から積層されたホール注入層30/ホール輸送層31/発光層32/電子輸送層33のそれぞれの機能を持つ複数の層からなる。また、図2に示すように、透明電極2側から積層されたホール注入層30/第1ホール輸送層31a/第2ホール輸送層31b/発光層32/電子輸送層33からなる有機機能層3としてもよい。電子輸送層33及び金属電極4間に電子注入効率を上げるために電子注入層34が設け得る。発光層やホール輸送層及び電子輸送層の電荷輸送層はそれぞれ多層とすることができる。

## 【0010】

透明電極2は有機機能層にホールを供給する陽極としての機能を有する。陽極材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料を用いる。例えば、陽極に酸化インジウムスズ (ITO)、アンチモンをドープした酸化スズ (ATO)、フッ素をドープした酸化スズ (FTO)、半導性金属酸化物 (酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化亜鉛インジウム (IZO) など)、金属 (金、銀、クロム、ニッケルなど)、これら金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、無機導電性物質 (ヨウ化銅、硫化銅など)、有機導電性材料 (ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなど) 及びこれとITOとの積層物などを用い得る。陽極の厚さは例えばITOで1000~300 nm程度、金で厚さが800~150 nm程度のものが用い得るが、その材料、透過率に応じて適宜選択する。

## 【0011】

金属電極4は有機機能層に電子を注入する陰極としての機能を有する。陰極材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などを用いることができる。金属電極には例えばアルミニウムなどの低抵抗材料が好ましく、アルミニウム単独のみならず、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金など合金又は混合物を用い得る。有機機能層への電子注入効率を上げるために、LiF (フッ化リチウム)、Li<sub>2</sub>O (酸化リチウム)、CsF (フッ化セシウム) など数Å膜厚程度の電子注入層34を挿入できる。有機機能層に接する金属電極又は電子注入層には好ましくは仕事関数が4.5 eV以下の材料を用いる。例えば、それら材料にアルカリ金属 (Li、Na、K、Csなど)、アルカリ土類金属 (Mg、Caなど) を添加できる。それら材料は単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させるためには2種以上を併用するのが好ましい。

## 【0012】

本発明の実施形態の有機EL素子は、対向する1対の陽極及び陰極の間に成膜された、有機化合物からなる発光層を含む3以上の薄膜からなる有機機能層からなる。有機機能層は、それぞれガラス転移温度が例えば98℃の第1温度以上の有機化合物からなる1対の第1及び第2層 (第1ホール輸送層31a及び発光層32) と、第1及び第2層間に挟持され第1温度未満のガラス転移温度を有する例えばホール輸送層 (第2ホール輸送層31b) などの第3層とを含むように構成する。第3層は30 nm以下の膜厚を有するように設定する。

## 【0013】

本発明の実施形態の有機EL素子においては、隣接する第3層と第1及び第2層の少なくとも一方とのガラス転移温度差が18℃未満であるように設定する。第1、第2及び第3層材料は、以上のガラス転移温度の関係を有する材料から選択される。かかるガラス転移温度差が18℃未満でも、膜厚30 nm以下の第3層を有する素子では高温環境下における長時間保存した場合に輝度劣化が生じることがないからである。ガラス転移温度は有

機化合物の熱的安定性を示し、ガラス転移温度が高いほど熱的に安定なアモルファス薄膜を与えることができる。本実施形態のようにガラス転移温度が98℃を基準とすれば、熱的に安定で長時間の通電に対して安定な発光が得られるが、高温下での動作環境などを考慮すると、より好ましくは110℃以上である。本実施形態では示差走査熱量計を用い測定した値を採用している。

## 【0014】

挟持される第3層は、ホール輸送層の他に、挟持する第1及び第2層のガラス転移温度より低いガラス転移温度を有するものであれば、ホール注入層、発光層、電子輸送層、ホール注入層であってもよい。

## 【0015】

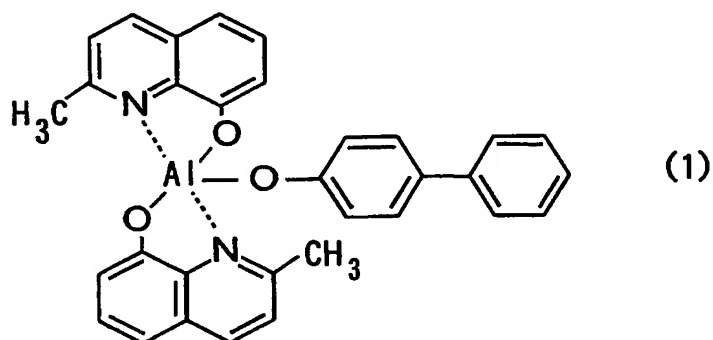
本発明の実施形態の有機EL素子におけるホール注入層やホール輸送層を構成するホール輸送材料としては、上記条件の他に、ホールを輸送する能力、ホールを注入する能力を有し、できれば電子のホール輸送層への移動を防止できる化合物から選択される。ホール輸送材料としては、例えばフタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、4,4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル( $\alpha$ -NPD)などの芳香族ジアミン誘導体や、アミン系化合物などが挙げられる。

## 【0016】

本発明の実施形態の有機EL素子における発光層のホスト材料としては、アントラセン、ナフタレン、ピレン、テトラセン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフトロペリレンなどの縮合多環誘導体、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム、トリス(5-フェニル-8-キノリナート)アルミニウム、ビス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウムなどのキノリノール金属錯体などが使用できる。例えば、有機発光層のホスト材料として下記化学式(1)で示されるBA1q( $T_g=99^\circ\text{C}$ )や、下記化学式(2)で示されるHost( $T_g=113^\circ\text{C}$ )や、下記化学式(3)で示されるBEM-B( $T_g=130^\circ\text{C}$ )が用いられる。

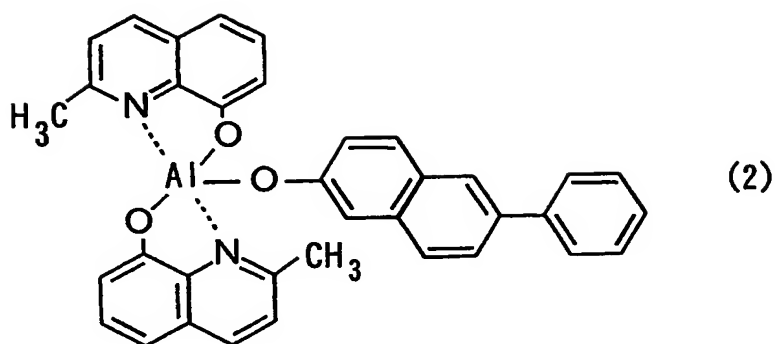
## 【0017】

## 【化1】



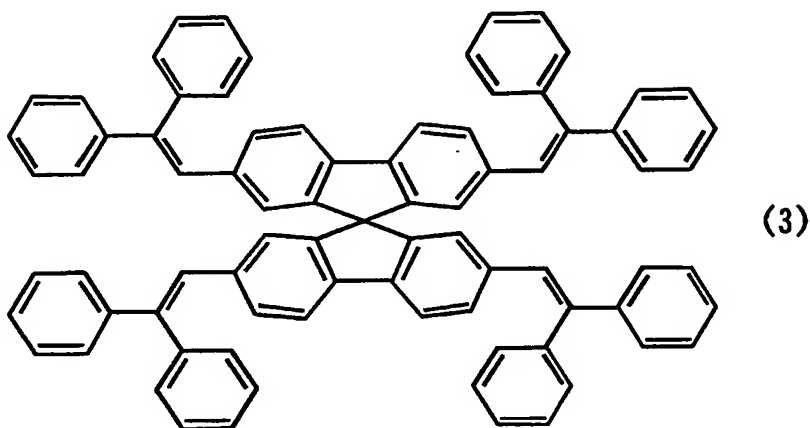
## 【0018】

【化2】



【0019】

【化3】

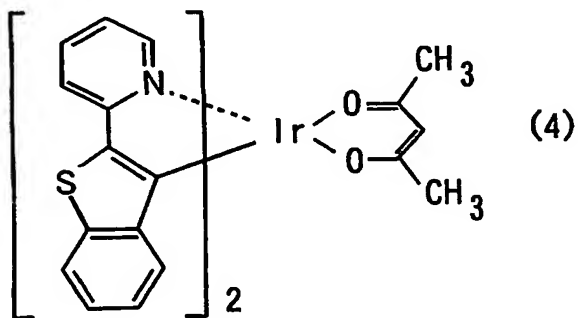


【0020】

発光層のドーピング材料としては、クマリン系化合物、キナクリドン系化合物、スチルアミン系化合物などの蛍光材料や、フェニルピリジンやアセチルアセトンなどを配位子とするイリジウム錯体などりん光材料が挙げられる。例えば、有機発光層のホスト材料として下記化学式(4)で示されるBtpIrや、下記化学式(5)で示されるFIrpicや、下記化学式(6)で示されるIr(ppy)<sub>3</sub>が用いられる。

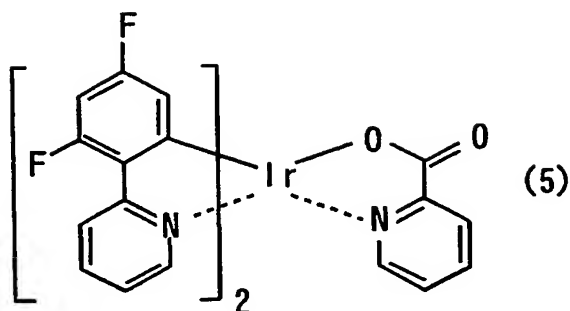
【0021】

【化4】



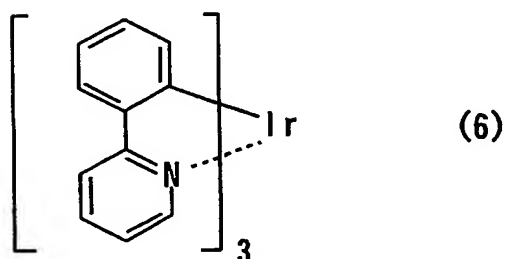
【0022】

【化5】



【0023】

【化6】



【0024】

本発明の実施形態の有機EL素子における電子輸送層を構成する電子輸送材料は、上記条件の他に、電子を輸送する能力、電子を注入する能力を有し、できればホールの電子輸送層への移動を防止できる化合物から選択される。電子輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、キノリノール誘導体などの金属錯体、メタロフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールなどを配位子とする金属錯体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェンなどの導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが挙げられる。

## 【実施例】

【0025】

具体的に、サンプルの有機EL素子の複数を作製して、その発光特性を評価した。

【0026】

サンプルでは、それぞれ基板上的ITO（膜厚110nm）陽極上に、以下の材料を順次蒸着し、下記構成の有機EL素子を作製した。

【0027】

ホール注入層に銅フタロシアニン（CuPc）（それぞれ膜厚25nm）を、第1ホール輸送層にHTM-A（膜厚45nm, 30nm, 15nm, 0nm）を、第2ホール輸送層に $\alpha$ -NPD（膜厚10nm, 25nm, 40nm, 55nm）を、発光層にドーパント材料のBtpIrを添加したホストのBA1q（それぞれ膜厚47.5nm）を、電子輸送層にAlq3（それぞれ膜厚30nm）を用い有機機能層を図2に示すように積層した。ホール注入材料であるCuPcは熱的に安定な物質であり、熱分析において300℃に至るまでガラス転移温度、融点とも観測されない。HTM-Aはガラス転移温度120℃のホール輸送材料である。発光層のBA1qは99℃のガラス転移温度を有する。また、BtpIrはりん光性ドーパントである。電子輸送材料として機能しているAlq3は167℃のガラス転移温度を有する。



## 【0028】

さらに、それぞれの電子輸送層上に電子注入層としてLiFを膜厚1nm蒸着し、さらにその上に陰極としてアルミニウム(Al)を膜厚100nm積層し、実施例の有機発光素子サンプルを作製した。

## 【0029】

これら4つのサンプル1~4の有機機能層の状態は表1のように示される。

## 【0030】

【表1】

サンプル	各有機機能層膜厚(nm)				
	CuPc( $T_g > 300^\circ\text{C}$ )	HTM-A( $T_g = 120^\circ\text{C}$ )	$\alpha$ -NPD( $T_g = 96^\circ\text{C}$ )	BAIq( $T_g = 99^\circ\text{C}$ )+BtpIr	Alq3( $T_g = 167^\circ\text{C}$ )
1	25	45	10	47.5	30
2	25	30	25	47.5	30
3	25	15	40	47.5	30
4	25	0	55	47.5	30

## 【0031】

上記素子サンプルを100℃の恒温槽中で所定時間保存した。その後、素子サンプルを5.5mA/cm<sup>2</sup>で駆動した場合の色度及び効率の変化をそれぞれ表2に示す。

## 【0032】

【表2】

サンプル	ホール輸送層: 膜厚	100℃保存 経過時間	色 度		効率(cd/A)
			CIE <sub>x</sub>	CIE <sub>y</sub>	
1	HTM-A:45nm $\alpha$ -NPD:10nm	0	0.679	0.321	6.3
		20	0.677	0.322	6.3
		80	0.674	0.325	6.6
		150	0.670	0.328	5.5
2	HTM-A:45nm $\alpha$ -NPD:10nm	0	0.678	0.321	6.4
		20	0.679	0.321	6.3
		80	0.673	0.325	6.2
		150	0.659	0.334	3.6
3	HTM-A:15nm $\alpha$ -NPD:40nm	0	0.677	0.321	6.3
		20	0.678	0.321	6.3
		80	0.673	0.325	5.6
		150	0.643	0.345	2.2
4	HTM-A挿入なし $\alpha$ -NPD:55nm	0	0.678	0.321	6.5
		20	0.678	0.321	6.3
		80	0.674	0.324	5.0
		150	0.605	0.369	1.3

## 【0033】

表2から分かるように、実施例である素子サンプル1及び素子サンプル2では、100℃の恒温槽中に150時間保存しても、色度に大きな変化がなく、効率も半減していない。これに対して、比較例である素子サンプル3及び素子サンプル4では、色度に大きな変化が見られ、効率も半減してしまった。この実施例では、CuPc層と $\alpha$ -NPD層との間にガラス転移温度が120℃のHTM-Aを挿入し、 $\alpha$ -NPD層を薄くする実施形態を示したが、熱的に安定なCuPc層を厚くして $\alpha$ -NPD層を薄くしてもよい。

## 【0034】

他の実験例として、有機発光層のホスト材料BAIqに代えガラス転移温度113℃を

有する上記 Host を用い、表 3 のように膜厚を設定した以外、上記実施例と同一な素子サンプル 5 及び 6 も作製した。

【0035】

【表 3】

サンプル	各有機機能層膜厚 (nm)				
	CuPc( $T_g=300^\circ\text{C}$ )	HTM-A( $T_g=120^\circ\text{C}$ )	$\alpha$ -NPD( $T_g=96^\circ\text{C}$ )	Host( $T_g=113^\circ\text{C}$ )+Btp	Alq3( $T_g=167^\circ\text{C}$ )
5	25	30	25	40	37.5
6	25	0	55	40	37.5

【0036】

上記素子サンプルを  $100^\circ\text{C}$  の恒温槽中で所定時間保存した。その後、素子サンプルを  $5.5\text{ mA/cm}^2$  で駆動した場合の色度及び効率の変化をそれぞれ表 4 に示す。

【0037】

【表 4】

サンプル	ホール輸送層 :膜厚	100°C 保存 経過時間	色 度		効率(cd/A)
			CIE <sub>x</sub>	CIE <sub>y</sub>	
5	HTM-A:30nm $\alpha$ -NPD:25nm	0	0.680	0.319	6.6
		150	0.678	0.321	6.8
		300	0.674	0.323	6.2
		500	0.673	0.324	5.9
6	HTM-A挿入なし $\alpha$ -NPD:10nm	0	0.678	0.320	6.4
		150	0.675	0.323	5.4
		300	0.675	0.323	5.0
		500	0.672	0.326	3.6

【0038】

表 4 から分かるように、実施例である素子サンプル 5 では  $100^\circ\text{C}$  の恒温槽中に 500 時間保存しても、効率が 10% 低下したのみであった。これに対して、比較例である素子サンプル 6 では、500 時間保存で効率が 44% 低下した。

【0039】

本実施形態のような構成とすることにより、高温の環境下に素子が置かれたときでも、輝度劣化、色度変化などの不具合が生じない。また、材料の選択も容易になるという効果がある。特に本発明を用いることにより、車載用を前提とした製品の信頼性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図 1】本発明による実施形態の有機 EL 素子を示す構造図である。

【図 2】本発明による実施形態の有機 EL 素子を示す構造図である。

【符号の説明】

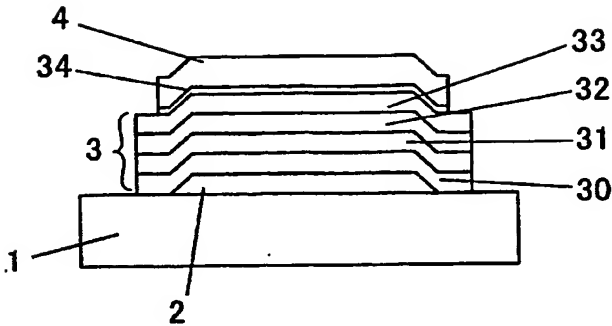
【0041】

- 1 透明基板
- 2 透明電極
- 3 有機機能層
- 4 金属電極
- 30 ホール注入層
- 31 ホール輸送層
- 31a 第 1 ホール輸送層
- 31b 第 2 ホール輸送層

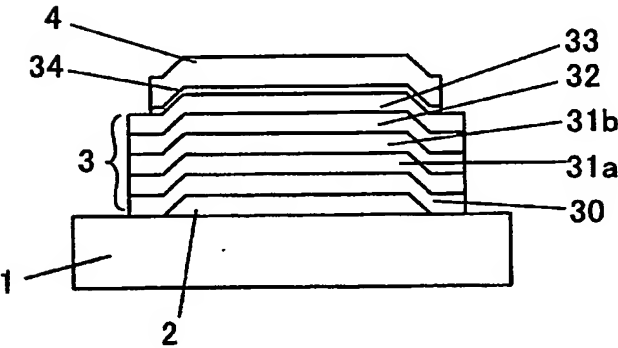


- 3 2 発光層
- 3 3 電子輸送層
- 3 4 電子注入層

【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

## 【課題】

信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

## 【解決手段】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、対向する 1 対の陽極及び陰極の間に成膜されかつ有機化合物からなる発光層を含む 3 以上の薄膜からなる有機機能層からなり、有機機能層は、それぞれガラス転移温度が第 1 温度以上の有機化合物からなる 1 対の第 1 及び第 2 層と、第 1 及び第 2 層間に挟持されかつ第 1 温度未満のガラス転移温度を有する第 3 層とを含み、第 3 層は 30 nm 以下の膜厚を有する。

## 【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 4 5 3 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 0 1 6 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都目黒区目黒 1 丁目 4 番 1 号
氏 名	パイオニア株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**